

# WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5:

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 90/13533

C07C 67/29, 69/52, 69/24 C07C 69/30

(43) Internationales A1 Veröffentlichungsdatum:

15. November 1990 (15.11.90)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP90/00630

(22) Internationales Anmeldedatum:

19. April 1990 (19.04.90)

(30) Prioritätsdaten:

P 39 14 131.4

28. April 1989 (28.04.89)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HEN-KEL KÕMMANDITGESEĽLSCHAFT AUF ÁKTIEN [DE/DE]; TFP-Patentabteilung, Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).

(72) Erfinder; und

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BEHLER, Ansgar [DE/DE]; Siegfriedstraße 80, D-4250 Bottrop (DE). RATHS, Hans-Christian [DE/DE]; Hügelstraße 82, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). FRIEDRICH, Klaus [DE/DE]; Marconistraße 13, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). HERRMANN, Klaus [DE/DE]; Köpenicher Straße 33, D-4019 Monheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), NO, SE (europäisches Patent), US.

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: THE USE OF CALCINED HYDROTALCITES AS CATALYSTS FOR ETHOXYLATING OR PROPOXYLA-TING FATTY ACID ESTERS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON CALCINIERTEN HYDROTALCITEN ALS KATALYSATOREN FÜR DIE ET-HOXYLIERUNG BZW. PROPOXYLIERUNG VON FETTSÄUREESTERN

## (57) Abstract

As catalysts for the ethoxylation or propoxylation of fatty acids having 8 to 22 carbon atoms with monoalkanoles with 1 to 22 carbon atoms or polyoles with 2 to 6 hydroxyl groups and 2 to 15 carbon atoms, calcined hydrotalcites provide the desired products with high outputs and a narrow bandwidth of the homolog distribution of the ethoxylation or propoxylation products.

#### (57) Zusammenfassung

Calcinierte Hydrotalcite ergeben als Katalysatoren für die Ethoxylierung bzw. Propoxylierung von 8 bis 22 Kohlenstoffatomen aufweisenden Fettsäuren mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen aufweisenden Monoalkanolen oder mit 2 bis 6 Hydroxylgruppen und 2 bis 15 Kohlenstoffatomen aufweisenden Polyolen die gewünschten Produkte mit hohen Ausbeuten und mit einer engen Bandbreite der Homologenverteilung der Ethoxylierungs- bzw. Propoxylierungsprodukte.

## BENENNUNGEN VON "DE"

Bis auf weiteres hat jede Benennung von "DE" in einer internationalen Anmeldung, deren internationaler Anmeldetag vor dem 3. Oktober 1990 liegt, Wirkung im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland mit Ausnahme des Gebietes der früheren DDR.

## LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanion	MG	Madagaskar
AU	Australien	PI	Finnland	ML	Mali
28	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Fasso	<b>CB</b>	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BÇ	Bulgarien	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BJ	Benin	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BR	Brasilien	IT	Italien	SD	Sudan
CA	Kanada	JP	Japan	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Valksrepublik Korea	SN	Scnegal
CC	Kongo	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	TD	Techad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
DE	Deutschland, Bundesrepublik	ᄖ	Luxemburg ·	US	Verginigte Staaten von Amerika
DK	Dinamet	MC	Maguen		•

- 1 -

Verwendung von calcinierten Hydrotalciten als Katalysatoren für die Ethoxylierung bzw. Propoxylierung von Fettsäureestern.

Die Erfindung betrifft die Verwendung von calcinierten Hydrotalciten als Katalysatoren für die Ethoxylierung bzw. Propoxylierung von Fettsäureestern, welche aus der von Estern von gegebenenfalls hydroxy-substituierten Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Monoalkanolen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen sowie von Partialestern und Vollestern von gegebenenfalls hydroxy-substituierten Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Polyolen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen gebildeten Gruppe ausgewählt sind.

Hydrotalcit ist ein natürliches Mineral mit der Idealformel

Mg6Al2(OH)16CO3.4H2O

dessen Struktur von derjenigen des Brucits (Mg(OH)<sub>2</sub>) abgeleitet ist. Brucit kristallisiert in einer Schichtstruktur mit den Metallionen in Oktaederlücken zwischen zwei Schichten aus dichtgepackten Hydroxylionen, wobei nur jede zweite Schicht der Oktaederlücken besetzt ist. Im Hydrotalcit sind einige Magnesiumionen durch Aluminiumionen ersetzt, wodurch das Schichtpaket eine positive Ladung erhält. Diese wird durch die Anionen ausgeglichen, die sich zusammen mit zeolithischen Kristallwasser in den Zwischenschichten befinden. Der Schichtaufbau wird in dem Röntgenpulverdiagramm deutlich (ASTM-Karte Nr.14-191), das zur Charakterisierung herangezogen werden kann.

Es sind auch synthetische Hydrotalcite bekannt, die z.B. in den DE-C 1 592 126, DE-A 3 346 943, DE-A 3 306 822 und EP-A 0 207 811 beschrieben sind.

In natürlichen und synthetischen Produkten kann das Mg<sup>2+</sup>:Al<sup>3+</sup>-Verhältnis zwischen etwa 1 und 5 variieren. Auch das Verhältnis von OH<sup>-</sup>:CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> kann schwanken. Natürliche und synthetische Hydrotalcite können durch die allgemeine Formel I

$$Mg_XAl(OH)_V(CO_3)_Z$$
 . n H<sub>2</sub>O (I)

näherungsweise beschrieben werden, wobei die Bedingungen 1 < x < 5, y > z, (y + 2z) = 2x + 3 und 0 < n < 10 gelten. Unterschiede in der Zusammensetzung der Hydrotalcite, insbesondere bezüglich des Wassergehaltes, führen zu Linienverschiebungen im Röntgenbeugungsdiagramm.

Natürliche oder synthetische Hydrotalcite geben beim Erhitzen bzw. Calcinieren kontinuierlich Wasser ab. Die Entwässerung ist bei 200°C vollständig, wobei durch Röntgenbeugung nachgewiesen werden konnte, daß die Struktur des Hydrotalcits noch erhalten geblieben ist. Die weitere Temperaturerhöhung führt unter Abspaltung von Hydroxylgruppen (als Wasser) und von Kohlendioxid zum Abbau der Struktur. Natürliche und nach verschiedenen Verfahren, z.B. gemäß den obigen Veröffentlichungen, hergestellte synthetische Hydrotalcite zeigen bei der Calcinierung ein generell ähnliches Verhalten.

Calcinierte Hydrotalcite sind bereits für verschiedene Zwecke eingesetzt worden, z.B. als Absorptionsmittel sowie bei Umsetzungen von Alkylenoxiden mit Alkylacetaten zur Herstellung von Mono-, Di- und Triethylenglykolethylether-acetaten, vgl. JP-A 56/36 431, referiert in C.A.95(11)97 099m (1981).

Für Polyalkoxylate ist eine enge Bandbreite des Polyalkoxylierungsgrades von besonderer Bedeutung, vgl. JAOCS, Vol. 63, 691 - 695 (1986), und HAPPI, 52 - 54 (1986).

Es wurde nun gefunden, daß man unter erfindungsgemäßer Verwendung calcinierter Hydrotalcite als Katalysatoren Fettsäureester der eingangs genannten Art bei kurzen Reaktionszeiten mit hohen Ausbeuten polyalkoxylieren kann und die Reaktionsprodukte mit einer engeren Bandbreite bzw. Homologenverteilung als bei der Verwendung des üblicherweise als Katalysator eingesetzten Natriummethylats erhalten werden können.

Für die Zwecke der Erfindung eignen sich sämtliche der durch Calcinierung aus den eingangs genannten natürlichen und/oder synthetischen Hydrotalciten erhältlichen Katalysatoren; bevorzugt sind Hydrotalcite, die vor der Calcinierung die allgemeine Formel I

$$Mg_XAl(OH)_V(CO_3)_Z$$
 . n H<sub>2</sub>O (I)

mit den oben angegebenen Bedingungen für x, y, z und n aufweisen; besonders bevorzugt sind Werte für x von 1,8 bis 3.

Die erfindungsgemäß eingesetzten calcinierten Hydrotalcite weisen den Vorteil auf, daß sie in das Reaktionsgemisch der Alkoxylierung leicht eingearbeitet werden und wegen ihrer Unlöslichkeit in dem Reaktionsgemisch durch einfache Maßnahmen wieder abgetrennt werden können. Sie können jedoch auch in den Reaktionsgemisch verbleiben, wenn ihre Anwesenheit bei der Weiterverwendung der Reaktionsprodukte nicht stört.

Beispiele für erfindungsgemäß unter Verwendung von calcinierten Hydrotalciten alkoxylierbare Fettsäureester der eingangs genannten Art sind im folgenden aufgeführt, wobei zunächst die Fettsäurekomponente der Fettsäureester und anschließend die Alkoholkomponente derselben getrennt aufgezählt werden.

#### Fettsäuren:

Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen natürlicher oder synthetischer Herkunft, insbesondere geradkettige, gesättigte oder ungesättigte Fettsäuren einschließlich technischer Gemische derselben, wie sie durch Fettspaltung aus tierischen und/oder pflanzlichen Fetten und Ölen zugänglich sind, z.B. aus Kokosöl, Palmkernöl, Palmöl, Soyaöl, Sonnenblumenöl, Rüböl, Baumwollsaatöl, Fischöl, Rindertalg und Schweineschmalz; spezielle Beispiele sind Capryl-, Caprin-, Laurin-, Laurolein-, Myristin-, Myristolein-, Palmitin-, Palmitolein-, Öl-, Elaidin-, Arachin-, Gadolein-, Behen-, Brassidin- und Erucasäure; weiterhin methylverzweigte, gesättigte und ungesättigte Fettsäuren mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen, die bei der Dimerisierung von den entsprechenden ungesättigten Fettsäuren als Nebenprodukte entstehen.

## Hydroxyfettsäuren:

Natürliche oder synthetische Hydroxyfettsäuren, insbesondere mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen, z.B. Ricinolsäure oder 12-Hydroxystearinsäure.

#### Alkanole:

Gesättigte oder ungesättigte Monoalkanole, insbesondere Hydrierungsprodukte der oben genannten geradkettigen, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren bzw. Derivate derselben wie Methylester oder Glyceride; aliphatische oder cyclische Alkanole mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Hexanol und

Cyclohexanol; einschließlich der von den vorgenannten Monoalkanolen abgeleiteten Guerbet-Alkohole.

Polyole:

Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,2-Butylenglykol, Neopentylglykol, Glycerin, Diglycerin, Triglycerin, Tetraglycerin, Trimethylolpropan, Di-trimethylolpropan, Pentaerythrit, Di-Pentaerythrit, und Zuckeralkohole, insbesondere Sorbitan.

Wie bereits eingangs ausgeführt wurde, können im Falle von Estern der oben genannten Fettsäuren mit den vorgenannten Polyolen diese auch als Partialester bzw. Partialesterenthaltende technische Estergemische, insbesondere in Form von Glyceriden, vorliegen.

Die Struktur der erfindungsgemäß erhaltenen ethoxylierten bzw. propoxylierten Fettsäureester ist nicht immer eindeutig feststellbar. Monoalkanolester und Polyolvollester von Fettsäuren reagieren - mit hoher Wahrscheinlichkeit unter Einschub von Ethylenoxy- und/oder Propylenoxy-Einheiten in die Esterbindung - zu praktisch hydroxylgruppenfreien Endprodukten. Die Struktur der hydroxylgruppenhaltigen Produkte, die bei der Reaktion von Polyolpartialestern von Fettsäuren oder Monoalkanolestern von Hydroxyfettsäuren mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid entstehen, ist nicht bekannt; hier sind auch Reaktionen an den freien OH-Gruppen denkbar, und zwar insbesondere bei freien, primären OH-Gruppen.

Die erfindungsgemäß unter Verwendung von calcinierten Hydrotalciten herzustellenden Derivate sind handelsübliche Produkte, so daß sich einen nähere Erläuterung erübrigt. Typische Vertreter dieser Derivate sind beispielsweise Anlagerungsprodukte von 41 mol Ethylenoxid an 1 mol Ricinusöl, Anlagerungsprodukte von 25 mol Ethylenoxid an 1 mol gehärtetes Ricinusöl, Anlagerungsprodukte von 7 Gew.-Teilen

Ethylenoxid an 10 Gew.-Teile eines Palmitinsäure-/Stearinsäuremono-/diglyceridgemisches mit einem Anteil von 40 bis 45 Gew.-% Monoglycerid und Anlagerungsprodukte von 20 mol Ethylenoxid an 1 mol Sorbitanmonostearat.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungform der Erfindung setzt man die calcinierten Hydrotalcite in einer Menge von 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Endprodukt der Ethoxylierung bzw. Propoxylierung, den Reaktionsgemischen zu.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden calcinierten Hydrotalcite können aus den natürlichen oder synthetischen Hydrotalciten durch mehrstündiges Erhitzen auf Temperaturen von über 100°C erhalten werden; besonders bevorzugt sind Calcinierungstemperaturen von 400 bis 600°C.

Die Erfindung wird im folgenden anhand bevorzugter Ausführungsbeispiele und eines Vergleichsbeispiels näher erläutert.

Beispiel 1.

Ricinusöl + 1,4 mol Ethylenoxid.

Ein handelüblicher synthetischer Hydrotalcit wurde 4 h bei 500°C calciniert.

Zur Umsetzung eines handelsüblichen Ricinusöls mit Ethylenoxid (Molverhältnis 1: 1,4) wurde das Ricinusöl in einem
Druckreaktor vorgelegt und mit 0,5 Gew.-%, bezogen auf
erwartetes Endprodukt, des zuvor erhaltenen calcinierten
Hydrotalcits versetzt. Der Reaktor wurde mit Stickstoff
gespült und 30 min lang bei einer Temperatur von 100°C
evakuiert. Anschließend wurde die Temperatur auf 165 - 175°C
gesteigert und die gewünschte Menge Ethylenoxid bei einem
Druck von 3 bis 5 bar aufgedrückt. Nach Beendigung der
Reaktion ließ man 30 min. nachreagieren (Gesamtzeit der
Reaktion: 3 h). Nach dem Abfiltrieren von suspendiertem
Katalysator erhielt man das gewünschte Reaktionsgemisch mit
einer Verseifungszahl von 155 (theor.: 138).

Beispiel 2.

Methyllaurat + 2 mol Ethylenoxid.

Unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen erhielt man aus einem handelsüblichen Laurinsäuremethylester und 2 mol Ethylenoxid bei einer Reaktionszeit von 0,75 h das gewünschte Produkt mit einer Verseifungungszahl von 185 (theor.: 185,7).

Beispiel 3.

Rüböl + 3 mol Ethylenoxid.

Unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen erhielt man aus einem handelsüblichen Rüböl das oben genannte Ethoxylierungsprodukt mit einer Verseifungszahl von 150 (theor.: 130). Die Gesamtreaktionszeit betrug 2,5 h.

Vergleichsbeispiel.

Das Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei anstelle des dort eingesetzten calcinierten Hydrotalcits Natriummethylat als Katalysator verwendet wurde. Die Zusammensetzung des erhaltenen Ethoxylierungsproduktes wurde gaschromatographisch (in Flächenprozent) ermittelt, und mit derjenigen des Produktes des Beispiels 2 verglichen; die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. Die Bezeichnung "EO-Grad" bedeutet die Anzahl der an Methyllaurat angelagerten Ethylenoxidmoleküle, wobei ein Ethoxylierungsgrad von 0 nicht umgesetztes Ausgangsprodukt bedeutet.

Die Tabelle zeigt, daß in dem Produkt des Vergleichsbeispiels die Menge des nicht umgesetzten Ausgangsproduktes um den Faktor 2 höher und die Menge des gewünschten Endproduktes mehr als 3 mal niedriger als in dem Produkt des Beispiels 2 ist.

# Tabelle

# Homologenverteilung bei der Ethoxylierung von Methyllaurat

EO-Grad	Beispiel 2	Vergleichsbeispiel
	(Flächer	nprozent)
•		
0	31,3	60,0
1	12,1	11,2
2	14,1	4,2
3	12,2	3,3
4	9,6	3,0
5	5,8	4,2
6	4,3	2,8
7	3,2	2,6
8	2,4	2,3
9	1,8	2,0
10	1,4	1,7
11	0,9	1,2
12	0,6	0,9

## Patentansprüche

- 1. Verwendung von calcinierten Hydrotalciten als Katalysatoren für die Ethoxylierung bzw. Propoxylierung von Fettsäureestern, welche aus der von Estern von gegebenenfalls hydroxy-substituierten Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Monoalkanolen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen sowie von Partialestern und Vollestern von gegebenenfalls hydroxy-substituierten Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Polyolen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen gebildeten Gruppe ausgewählt sind.
- Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man gesättigte oder ungesättigte Fettsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylester ethoxyliert bzw. propoxyliert.
- 3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Glyceride von gegebenenfalls monohydroxy-substituierten, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren ethoxyliert bzw. propoxyliert.
- 4. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrotalcite vor dem Calcinieren eine Zusammensetzung der Formel I

$$Mg_XAl(OH)_V(CO_3)_Z$$
 . n H<sub>2</sub>O (I)

aufweisen, in der die Bedingungen 1 < x < 5, y > z, (y + 2z) = 2x + 3 und 0 < n < 10 gelten.

5. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß für die Hydrotalcite der allgemeinen Formel I

$$Mg_XAl(OH)_V(CO_3)_Z$$
 . n H<sub>2</sub>O

x eine Zahl von 1,8 bis 3 ist und y, z sowie n wie oben definiert sind.

- 6. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrotalcite bei Temperaturen zwischen 400 und 600°C calciniert wurden.
- 7. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet daß man die calcinierten Hydrotalcite in einer Menge von 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Endprodukt der Ethoxylierung bzw. Propoxylierung, einsetzt.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 90/00630

1 (148)	SIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several class)	fication symbols apply, Indicate all) 6	
According	to International Patent Classification (IPC) or to both Nat	ional Classification and IPC	
IPC <sup>5</sup> :			c:07 C 69/30
IPC:	C 07 C 67/29, C 07 C 0.	9/52, 6 0/ 6 05/21/	
II. FIELD	S SEARCHED		
	Minimum Documen	ntation Searched 7	
Classificati	on System	Classification Symbols	
IPC <sup>5</sup>	C 07 C 69/00, C 07	C 67/00	
	Documentation Searched other to the Extent that such Documents	han Minimum Documentation are included in the Fields Searched •	
			•
III. DOCL	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of Document, 11 with Indication, where app	ropriate, of the relevant passages 12	Relevant to Claim No. 13
			1,4-7
P	EP, A, 0339426 (HENKEL)		1,4-/
	2 November 1989 see claims 1-6		
	see Claims 1-6		
Y	Chemical Abstracts, vol.	95, No. 11,	1,6,7
1	14 September 1981, (Co	olumbus, Ohio, US),	ļ
	see page 590. abstrac	t 97099m,	
	& JP, A, 8136431 (MIT	SUI TOATSU CHEMICAL	<b>β</b> ,
	INC.) 9 April 1981		
	cited in the application		
Y	FR, A, 2251542 (NISSO PET	ROCHEMICAL	1-3
•	INDUSTRIES)		
,	13 June 1975		
	see page 1, lines 1-8	; page 3, line 10-	
	page 4, line 26		
		<del></del>	
	•		İ
	·		
			1
• Specia	if categories of cited documents; 10 ument defining the general state of the art which is not	or priority date and not in confil cited to understand the principle	he international filing date of with the application but
CON	sidered to be of particular relevance	Invention	
	er document but published on or after the International g date	"X" document of particular relevant cannot be considered novel or	ce; the claimed invention cannot be considered to
"L" doc	ument which may threw doubts on priority claim(s) or this cited to establish the publication date of another	involve an inventive step	ce: the claimed invention
cita	tion or other special reason (as specified)	cannot be considered to involve	or more other such docu-
othe	ument referring to an oral disclosure, use, exhibition or er means	ments, such combination being of the art.	obvious to a person skilled
"P" doc	ument published prior to the international filing date but r than the priority date claimed	"&" document member of the same	patent family
	IFICATION		
	Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Se	
18 Ju	ne 1990 (18.06.90)	9 July 1990 (09.07	.90)
Internation	al Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
Furor	nean Patent Office	i '	

# ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9000630 SA 36057

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 29/06/90

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0339426	02-11-89	DE-A- 3843713 AU-A- 3334989	02-11-89 26-10-89
FR-A- 2251542	13-06-75	JP-A,B,C51054513 JP-A- 50077311 JP-A- 50077312 CH-A- 616399 DE-A,B,C 2454616 GB-A- 1480945 NL-A- 7415070 SE-B- 419642 SE-A- 7414313 US-A- 4115415 AU-A- 7549174 BE-A- 822353 US-A- 4022808	13-05-76 24-06-75 24-06-75 31-03-80 31-07-75 27-07-77 21-05-75 17-08-81 20-05-75 19-09-78 20-05-76 14-03-75 10-05-77

a For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

FORM POTS



Internationales Aktenzeichen PCT/EP 90/00630

	ASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei		anzugeben)6
i	th der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der		
Int.		2, C 07 C 69/24, C 07	C 69/30
II. RE	CHERCHIERTE SACHGEBIETE		
		Ainaessprüf <del>st</del> off <sup>7</sup>	
Klassitil	kationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.(	CI. <sup>5</sup> C 07 C 69/00, C 07 C	67/00	
	Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff e unter die recherchierte	gehorende Veröffentlichungen, soweit diese en Sachgebiete fallen <sup>8</sup>	
	SCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN <sup>9</sup>		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung 11, soweit erforderlic	h unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. 13
P	EP, A, 0339426 (HENKEL) 2. November 1989 siehe Ansprüche 1-6		1,4-7
¥	Chemical Abstracts, Band 95 14. September 1981, (Cosiehe Seite 590, Zusamme & JP, A, 8136431 (MITSUINC.) 9. April 1981 in der Anmeldung erwähnt	1,6,7	
Y	FR, A, 2251542 (NISSO PETRO) 13. Juni 1975 siehe Seite 1, Zeilen 1- 10 - Seite 4, Zeile 26		1-3
			Ì
			,
			}
*Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen 10: "A" Veroffentlichung, die den aligemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sor Verständnis des der Erfindung zugrundeliege oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeb "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zwelfelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zwelfelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer veröffentlichung, die nach dem internationalen der Anmeldung nicht kollidiert, sor Verständnis des der Erfindung kan die se der Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die Erfindung kann nicht als auf erfinderischer veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldung nicht kollidiert, sor Verständnis des der Erfindung kan der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeb var der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeb veröffentlichung beispt werden soil oder die aus einem anderen Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die Erfindung kann nicht als auf erfinderischer veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelden nicht kollidiert, sor Verständnis des der Erfindung kan nicht als neu oder auf erfinderischer veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die Erfindung kann nicht als auf erfinderischer veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die Erfindung kann nicht als auf erfinderischer veröffentlichung von besonderen Bedeutung veröffentlichung veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die Erfindung kann nicht als auf erfinderischer veröffentlichung veröffentlichung veröffentlichung veröffentlichung veröffentlichung veröffentlichung veröffentlichung veröffentlichung veröffentlichung veröffentlich			n veröffentlicht worden idlert, sondern nur zum undeliegenden Prinzips e angegeben ist eutung; die beanspruch- eutung; die beanspruch- eutung; die beanspruch- eutung; die beanspruch- ederischer Tätigkeit be- b Veröffentlichung mit
bez "P" Ver turn	leht öffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeda-	einer oder mehreren anderen Veröffen gorie in Verbindung gebracht wird un einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselbe	d diese Verbindung für
V. BESC	HEINIGUNG		<del></del>
	m des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Reche	rchanharicher
	18. Juni 1990	0 9. 07. 90	· ·
	nationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediens	iteten
Inter	TO THE PROPERTY OF THE PROPERT		

Formblett PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Januar 1985)

# ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9000630

SA 36057

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 29/06/90 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A- 0339426	02-11-89	DE-A- 3843713 AU-A- 3334989	02-11-89 26-10-89
FR-A- 2251542	13-06-75	JP-A,B,C51054513 JP-A- 50077311 JP-A- 50077312 CH-A- 616399 DE-A,B,C 2454616 GB-A- 1480945 NL-A- 7415070 SE-B- 419642 SE-A- 7414313 US-A- 4115415 AU-A- 7549174 BE-A- 822353 US-A- 4022808	13-05-76 24-06-75 24-06-75 31-03-80 31-07-75 27-07-77 21-05-75 17-08-81 20-05-75 19-09-78 20-05-76 14-03-75 10-05-77